

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-97491

(43) 公開日 平成7年(1995)4月11日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 23/08	L D M			
C 0 8 K 5/098				
C 0 8 L 77/00	L Q S			

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平5-242701

(22) 出願日 平成5年(1993)9月29日

(71) 出願人 000001085

株式会社クラレ

岡山県倉敷市酒津1621番地

(72) 発明者 宮田 実

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

(72) 発明者 林宜 太一

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物および包装体

(57) 【要約】

【構成】 エチレン含量20～65モル%、ケン化度90%以上のエチレン-ビニルアルコール共重合樹脂40～97重量%およびポリアミド系樹脂60～3重量%よりなり、かつ前記樹脂の合計量に対して、周期律表第II族の金属塩の少なくとも2種を該金属に換算して合計量で0.01～0.1重量%含有する樹脂組成物。

【効果】 本発明によれば、長時間運転後も、ゲルなどの発生が少なく、外観の優れたフィルムまたは多層構造体などを得ることができる。

(2)

特開平7-97491

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレン含量20～65モル%、ケン化度90%以上のエチレンービニルアルコール共重合樹脂40～97重量%およびポリアミド系樹脂60～3重量%よりなり、かつ前記樹脂の合計量に対して、周期律表第II族の金属塩の少なくとも2種を該金属に換算して合計量で0.01～0.1重量%含有する樹脂組成物。

【請求項2】 透湿度(40℃、90%RH下で測定)が40g/m<sup>2</sup>・day以上の値を有する外層(A)、請求項1記載の樹脂組成物からなる中間層(B)および透湿度が20g/m<sup>2</sup>・day以下の値を有する内層(C)からなる包装体。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はエチレンービニルアルコール共重合樹脂(以下EVOHと略記する)とポリアミド系樹脂を主剤とする樹脂組成物およびそれを用いた多層構造体および包装体に関する。

【0002】

【従来の技術】 EVOHとポリアミド系樹脂との組成物は、EVOHの酸素遮断性、耐油性、耐薬品性、芳香成分遮蔽性に、ポリアミドに基づく成形性、耐衝撃性、耐熱水性が付与された非常に有用な性質を持つものとして、容器、フィルムに多様に使用されている。

【0003】 しかし、かかる組成物は熔融成形を長時間にわたって連続して実施すると、成形物中にゲルが発生したり、押出機のスクリュウ、ダイスに劣化樹脂が付着してそれが、成形物表面の荒れを起こしたり、時には劣化樹脂が剥離し成形物に混入する事がある。このため、比較的短時間で、運転を中止し、機械を解体掃除する必要があった。

【0004】 かかる対策の手段とし、フッ素系含有樹脂を添加したりする方法が提案されてきた。これらはある程度の効果は発揮するものの、目的に対し十分な効果とは言えず。またコスト面でも不利である。また特開昭60-238345では6hrs以上の長時間運転を実施\*

$$10 \leq MI(0 \sim 60) \leq 200 \quad \dots (1)$$

$$200 \leq MI(60 \sim 360) \leq 10,000 \quad \dots (2)$$

$$10 \leq MI(360 \sim 600) \leq 10,000 \quad \dots (3)$$

(1) MI(0～60) … 0～60分未満、220℃(空室中)で加熱した際の最高のメルトインデックス(g/10分)

(2) MI(60～360) … 60～360分未満、220℃(空室中)で加熱した際の最高のメルトインデックス(g/10分)

(3) MI(360～600) … 360～600分、220℃(空室中)で加熱した際の最高のメルトインデックス(g/10分)

メルトインデックス(MI)は230℃、10.9kg荷重下で測定した値である。

2

\*すると、微小ブツが多発し、ダイスへの付着劣化樹脂も多く長時間運転性に問題を残す。また、ハイドロタルサイト系の安定剤も、長時間運転性が改善されるが、まだ不充分である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 通常のEVOHとポリアミド(以下PAと省略する)の組成物は、一般に長時間の熔融成形性(以下ロングラン性と省略する)が良くない。これは、EVOHとPAのゲル化によるものと考えられ、このゲル化は、化学反応に起因すると考えられる。最も疑わしい反応は、PAの末端あるいは熱分解時に生成する末端のカルボキシル基(COOH)とEVOHの水酸基(OH)のエステル化反応あるいはアミド結合とEVOHの水酸基(OH)のアミドエステル交換反応により架橋し、ゲル化するものと考えられる。これは組成物中のカルボキシル基(COOH)濃度とアミノ基(NH<sub>2</sub>)濃度の熔融時間による変化を測定した際、後者の濃度は増加し、前者の濃度が一定である事より証明できる。いずれにしてもPAのCOOH基とEVOHのOH基との反応であると考えられる。しかして、本発明はEVOHとPAの組成物のゲル化を抑制し、または押出機流路内のゲル状物を容易に排出し、膜面に微小ブツの少なく、ダイスへの付着劣化樹脂を少なくし、非常に長時間の運転性を可能とする事を目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 前記課題を解決するために、本発明者らは、EVOH樹脂とPAの組成物のゲル化挙動および各種要因の影響について、広範に検討した結果、EVOH樹脂とPAの組成物に周期律表第II族の金属塩の少なくとも2種を該金属に換算して、合計量で0.01～0.1重量%含有させ、かつ好適には下記式を満足させることにより、ゲル状物の排出が容易でまたゲル状物が非常に少ない膜面良好なフィルム、容器等が非常に長時間にわたり成形できることを見出した。

【0007】

【0008】 本発明においては、周期律表第II族の金属塩の少なくとも二種を特定量使用することにより、長時間の運転が可能となる。また、周期律表第II族の金属塩を1種類のみ用いる場合、ダイスへの付着劣化樹脂は改善されるが、微小ブツが多く見られ、これは、製膜・延伸時の破れの原因ともなり、好ましくない。しかし、2種以上の金属塩を併用することによりダイスへの付着劣化樹脂も少なく、膜面良好な物が得られる。この理由は明確ではないが、周期律表第II族の金属塩を2種以上用いることにより、金属間の相互作用を引き起こし、熱安定性が良好になるものと推定される。さらに本発明の樹

(3)

特開平7-97491

3

脂組成物を用いて低温で成形を行うと膜面が良好で、さらに長時間運転性が改善される。

【0009】本発明において、周期律表第II族に属する金属としては、ベリリウム(Be)、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、亜鉛(Zn)、バリウム(Ba)があげられ、金属塩としては、前記金属の脂肪酸塩が代表例としてあげられ、脂肪酸塩を構成する脂肪酸としては、炭素数2~22の範囲の脂肪酸、たとえば低級脂肪酸(酢酸、プロピオン酸、酪酸、カプロン酸、カプリル酸等)、高級脂肪酸(ラウリン酸、ステアリン酸、ミリスチン酸等)があげられる。このうち、炭素数8~22の範囲の高級脂肪酸塩が好適である。これらの金属塩の添加方法としては、これらの金属塩をEVOH樹脂あるいはPA樹脂にあらかじめ〔例えば重合時(重合時のケン化、水洗等の一連の工程も含まれる)など〕添加しておき、EVOHとPAを単軸あるいは二軸スクリュウ押出機(同方向あるいは異方向)等による熔融押出後、冷却下にペレット化する方法、EVOH樹脂とPA樹脂を熔融混練する際、これらの物質を粉末あるいは液体の状態で添加しても良い。さらにこれらの物質を高濃度で添加したマスターバッチブレンドなどを実際の成形時に添加する方法も使用できる。

【0010】組成物を形成するEVOHとPAとの組成比は40~97重量%：60~3重量%であり、好適には45~90重量%：55~10重量%である。PAの成分が少ないとPAによる改質効果が少なく、多すぎるとEVOHのガスバリア性が発揮されない。また、周期律表第II族に属する金属の含有量は、前記EVOHとPAの合計量に対し、0.01~0.1重量%、好適には0.01~0.05重量%である。また、金属塩の少なくとも2種とは、少なくとも2種の異なる金属のそれぞれの塩を併用したものであり、とくに前記した脂肪酸塩が代表例としてあげられる。2種の金属の塩を使用する場合、それぞれの金属塩の配合比率は、金属換算で1:1~1:5、好適には1:1~1:2であり、またそれぞれの金属塩の配合量は、金属換算で少なくとも0.005重量%であることが好ましい。

【0011】また、本発明においては、上記少なくとも2種の異なる金属塩を、上記式(1)、(2)、(3)を満足するように配合することが好ましい。上記(1)、(2)、(3)式を満足することにより、長時間運転が可能となり、ゲル化物の非常に少ない、外観良好なフィルム、容器等が得られる。また、成形温度を低くすることでさらに、ゲル化物が少なくなり長時間運転が改善され、さらにPA樹脂の分子末端にあるCOOH基をアミド基で封鎖したものをを用いる事により、さらに、長時間運転性が改善された。さらに、本組成物を用いた多層フィルム、特にレトルト用多層フィルムでは、耐熱水性も向上している点は注目される。

【0012】組成物を形成する樹脂の一つであるEVO

4

Hとはエチレンと酢酸ビニルの共重合体中酢酸ビニル単位を加水分解したものであれば任意の物を含むものであるが、本発明の目的に適合するものとして特にエチレン単位の含有量が20~65モル%、好適には20~50モル%、とりわけ27~45モル%、酢酸ビニル単位の鹸化度が96%以上、とりわけ99%以上のものが挙げられる。また、エチレン含量あるいは重合度の異なるEVOHを2種以上混合した形で用いても良い。また、本発明にいうEVOHは5モル%以下の範囲の共重合モノマーで変性されていてもよく、かかる変性モノマーとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、高級脂肪酸ビニルエステル、アルキルビニルエーテル、N-(2-ジメチルアミノエチル)メタクリルアミド類あるいはその4級化物、N-ビニルピロリドン、N,N-ブトキシメチルアクリルアミド、ビニルトリメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシラン等を例示することができる。

【0013】また、組成物を形成する、一方の樹脂であるポリアミド系樹脂(PA)としては、ポリカブラミド(ナイロン-6)、ポリ- $\omega$ -アミノヘプタン酸(ナイロン-7)、ポリ- $\omega$ -アミノノナン酸(ナイロン-9)、ポリウンデカンアミド(ナイロン-11)、ポリラウリルラクタム(ナイロン-12)、ポリエチレンジアミンアジバミド(ナイロン-2, 6)、ポリテトラメチレンアジバミド(ナイロン-4, 6)、ポリヘキサメチレンアジバミド(ナイロン-6, 6)、ポリヘキサメチレンセバカミド(ナイロン-6, 10)、ポリヘキサメチレンデカミド(ナイロン-6, 12)、ポリオクタメチレンアジバミド(ナイロン-8, 6)、ポリデカメチレンアジバミド(ナイロン-10, 8)、あるいは、カプロラクタム/ラウリルラクタム共重合体(ナイロン-6/12)、カプロラクタム/ $\omega$ -アミノノナン酸共重合体(ナイロン-6/9)、カプロラクタム/ヘキサメチレンジアンモニウムアジバート共重合体(ナイロン-6/6, 6)、ラウリルラクタム/ヘキサメチレンジアンモニウムアジバート共重合体(ナイロン-12/6, 6)、ヘキサメチレンジアンモニウムアジバート共重合体(ナイロン-2, 6/6, 6)、カプロラクタム/ヘキサメチレンジアンモニウムアジバート/ヘキサメチレンジアンモニウムセバケート共重合体(ナイロン-6, 6/6, 10)、エチレンジアンモニウムアジバート/ヘキサメチレンジアンモニウムアジバート/ヘキサメチレンジアンモニウムセバケート共重合体(ナイロン-6/6, 6/6, 10)、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド、ヘキサメチレンイソフタルアミド/テレフタルアミド共重合体などが挙げられる。これらのPA類をメチルベンジルアミン、メタキシリレンジアミンのような芳香族ア

(4)

特開平 7-97491

5

ミンにより変性したものも好ましい。またメタキシリレンジアンモニウムアジペートも好ましい。

【0014】これらのPA類は一種または二種以上混合した形で使用できる。これらのPA類の中で、本発明に最も好適なものとしてはカプロラクタム/ラウリルラクタム共重合体、すなわちナイロン-6/12を主成分とするものが挙げられる。ナイロン-6/12における6成分と12成分の組成は特に制限はないが12成分が5~60重量%、より好ましくは5~50%であるものが好ましい。また、その相対粘度は2.0~4.0、より好ましくは2.4~3.9の範囲である。

【0015】これらのPA類、とりわけナイロン-6/12の縮重合時にポリエーテルジアミン類とジカルボン酸(ダイマー酸等)を添加して、高分子鎖中にポリエーテル結合を有するポリアミドとしても良い。また、縮合時に、NH<sub>3</sub>のようなモノアミンやヘキサメチレンジアミンやラウリルアミンのような脂肪族アミンやメタキシリレンジアミンのような芳香族アミンを添加して、ポリアミド中のカルボキシル末端基の量を減少させたもの、すなわち末端を封鎖したものが好ましい。その場合、アミノ基が $5 \times 10^{-5}$ 当量/g以上でかつカルボキシル末端基が $3 \times 10^{-5}$ 等量/g以下とすると良い。

【0016】また、本発明の組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で他のポリマーあるいは、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤、帯電防止剤、滑剤、着色剤、充填剤などを添加することもできる。その他のポリマーとしてはポリプロピレン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、ポリ塩化ビニリデン系樹脂、ポリウレタン系樹脂などが挙げられる。さらには、酢酸ビニル、アクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルから選ばれる少なくとも一成分単位を2~25モル%含有するエチレン系不飽和単量体(例、エチレン、プロピレンなどのオレフィン類)、共重合体あるいはそのけん化物をブレンドすることにより積層構造体に柔軟性を付与することも可能である。また、ポリマー以外の添加剤の具体例としては次のようなものが挙げられる。

【0017】安定剤：ハイドロタルサイト類、の金属等。

【0018】酸化防止剤：2,5-ジ-*t*-ブチルヒドロキノン、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、4,4'-チオビス-(6-*t*-ブチルフェノール)、2,2'-メチレン-ビス-(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、オクタデシル-3-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、4,4'-チオビス-(6-*t*-ブチルフェノール)等。

【0019】紫外線吸収剤：エチル-2-シアノ-3,3'-ジフェニルアクリレート、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-

6

(2'-ヒドロキシ-3'-*t*-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン等。

【0020】可塑剤：フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジオクチル、ワックス、流動パラフィン、リン酸エステル等。

【0021】帯電防止剤：ペンタエリスリットモノステアレート、ソルビタンモノパルミテート、硫酸化オレフィン酸、ポリエチレンオキシド、カーボンワックス等。

【0022】滑剤：エチレンビスステアロアミド、ブチルステアレート等。

【0023】着色剤：カーボンブラック、フタロシアニン、キナクリドン、インドリン、アゾ系顔料、酸化チタン、ベンガラ等。

【0024】充填剤：グラスフィバー、アスベスト、マイカ、セリサイト、タルク、ガラスフレーク、パラストナイトケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、モンモリロナイト等。

【0025】とくにマイカ、セリサイト、タルクおよびガラスフレーク、モンモリロナイトから選ばれた充填剤5~60重量%と上記の組成物(EVOHとPAなどの組成物)95~40重量%との組成物を層(B)として用いたとき、ガスバリア性が向上するので好ましい。これは主としてカップ、トレーなどの容器に対して応用可能である。

【0026】上記無機充填剤のうち、モンモリロナイトで代表される水膨潤性のフィロケイ酸塩は、通常の溶融ブレンド法でも混練できるが、以下に示す方法で混合すると少量の充填量で効果が発揮され、さらに好ましい。水を分散媒とするコロイド状のモンモリロナイト分散液にメチルアルコール、*n*-プロパノールあるいはイソプロピルアルコールなどのアルコール、水およびEVOHを添加・加熱攪拌しEVOHを溶解後、通常の方法、すなわち溶液を冷却固化後、粉碎、乾燥し、ペレット化にする方法を適用することができる。また、上記のアルコール-水混合溶媒などに加熱溶解したEVOH溶液にモンモリロナイトを添加・攪拌後、前記の方法を適用するやり方をとってもよい。あるいは、該EVOH溶液と水あるいは前記のアルコール-水混合溶媒などを分散媒としてゾルを形成しているコロイド状のモンモリロナイト分散液とを混合・攪拌後、前記の方法を適用してもよい。あるいは、所望の量のモンモリロナイトが均一に分散したEVOH組成物を得る際、予め前述の方法でモンモリロナイトを高濃度で含むEVOH組成物を作成し、これを最終的な希望濃度となるように使用してもよい。また、ベント式混練押出機を使用し、EVOHの融点以上で溶融している中にモンモリロナイトの水系ゾルを滴下させ、混練を実施する方法も適用できる。

(5)

特開平7-97491

7

【0027】このようにして得られた組成物は熔融成形後、単層あるいはこの組成物を用いた層を有する多層構造体、たとえば多層のシート、フィルム、ボトル、チューブさらには、繊維、機械部品等の成形物として使用される。成形法は、特に規定されないが、通常の方法を使用することができる。また、組成物を含んだ単層あるいは多層を延伸（一軸延伸または二軸延伸）して用いる事も可能である。

【0028】本発明の組成物の形態は特に限定されるものではないが、例えば多層シート、フィルムの中間層として使用する場合にはガスバリアー材の役割を担うものであり、この場合、その厚みはバリアー性能に直接影響するし、10〜250μmの範囲、通常15〜100μmの範囲から選ばれる。

【0029】本発明の組成物からなる層には必要に応じて、無機膜を積層することもできる。ここで無機膜は、透明性のある無機膜が望ましい。特に、無機酸化物膜、例えば、酸化アルミニウム（AlO<sub>3</sub>）類、酸化珪素（SiO<sub>2</sub>）類があげられる。これらの無機膜は代表的には蒸着法により積層され、厚みは100Å〜500Å、好適には200〜400Åである。

【0030】次に本発明の組成物からなる層を中間層に用いた多層包装体について述べる。外層（A）の透湿度は本発明の多層包装体、とりわけ多層フィルム系レトルト用包材として使用した場合、レトルト処理後の外観とガスバリアー性に影響を与える故に注意深い選択が必要である。また、本発明により得られる多層包装体が100℃以下のいわゆるバイル殺菌処理に供される場合は耐熱性の低い樹脂が使用可能であるが、100℃を越える場合、とりわけ105〜135℃で実施されるレトルト処理に供される場合には耐熱性に対する配慮も必要である。さらに本発明においては、外観の透湿度を高くするほどレトルト後の外観とガスバリアー性に好影響をおよぼすなど良好な結果となることが見出された。透湿度を評価する方法としてはJIS-Z-0208に示された方法、すなわち、吸湿剤を入れたカップに任意の厚みのフィルムを取り付け、密封、固定した後、40℃、相対湿度90%に調節された恒温恒湿装置内に放置し、重量増加速度を測定することにより求める方法が便利である。この方法により測定された透湿度（単位g/m<sup>2</sup>・day）が40以上の値、とりわけ50以上、さらに好ましくは100以上の値を示すものを使用した場合にはレトルト処理後の保存時のガスバリアー性の回復が速い。

【0031】本発明において、好適に用いられる外層（A）の樹脂はPA、ポリエステル、ポリカーボネートであり、最も好適に用いられる外層用の樹脂はPAである。その例としては前述したような各種PAを挙げることができるが、とりわけナイロン-6、ナイロン-66、ナイロン6/6、6等が挙げられる。この樹脂の厚

8

みは10μmあたりの透湿度は無延伸品で900〜1100g/m<sup>2</sup>・dayである。透湿度は、樹脂層（A）の厚みにほぼ比例する。よって薄いほうが好ましいが、樹脂によっては薄く成形できないもの、薄くしたゆえに強度など不良が発生する場合があります、各樹脂によって好適な範囲は少し異なる。

【0032】無延伸ナイロンであれば275μ以下、とりわけ110μ以下、さらに好ましくは15〜40μで使用される。二軸延伸ナイロンであれば97μ以下、とりわけ、39μ以下、さらに好ましくは10〜20μの厚みで使用できる。他の樹脂としてはポリカーボネート樹脂（10μ厚みの透湿度が120〜150g/m<sup>2</sup>・dayを挙げることができ、10〜38μの厚みの範囲で使用することが好ましい。

【0033】また、ポリエステル系樹脂も本発明の目的に採用し得る。とりわけポリエチレンテレフレート樹脂は延伸フィルムの透湿度が厚み10μあたりで60g/m<sup>2</sup>・dayであるので15μ以下で使用されることが好ましい。

【0034】その他本発明の目的に使用可能な、外観（A）に用いられる樹脂フィルム10μあたりの透湿度（カッコ内に表示）を示す。ポリエーテルケトン（143）、ポリサルフォン（490）、ポリエーテルサルフォン（500）、ポリエーテルイミド（218）、ポリイミド（208）、ポリアリレート（510）。一方、ポリ塩化ビニル、ポリスチレンは透湿度が高い点は、本発明の多層包装体の構成に適しているが、耐熱性が低いため、低温の殺菌などの特殊な用途に限定される。また、ポリプロピレンは透湿度が低い（10μあたりで14〜35g/m<sup>2</sup>・day）ため、通常その使用は困難である。ポリエチレン類も透湿度が低く、耐熱性も低いため適していない。

【0035】外層（A）としては市販のフィルムが使用でき、無延伸ナイロンフィルム（CN）、二軸延伸ナイロンフィルム（ON）、二軸延伸ポリエチレンテレフレートフィルム（O-PET）、ポリカーボネートフィルムなどが好適であるが、とくに二軸延伸フィルムが最良である。

【0036】外層（A）に使用する樹脂の透湿度は、単層フィルムの透湿度が測定可能で、これをドライラミネート法で積層したものについてはその単層フィルムの透湿度の値とすることが出来る。ドライラミネートにおける接着剤の透湿度に与える影響は小さく、考慮しない。既に積層されている多層包装体（ラミネート品あるいは共押出品）については外層に使用されている樹脂を単層で製膜したフィルムの透湿度をもって多層包装体の外層の透湿度の値に代用することができる。外層が2層以上よりなる場合には構成する樹脂の各々について単層で製膜したフィルムの透湿度から多層からなる外層の透湿度を常法により求めることができる。この透湿度の考え方

(6)

特開平7-97491

9

は以下に述べる内層についても適用できる。

【0037】本発明の多層包装体において内層(C)は透湿度が低いことが重要である。内層に使用される低吸水性熱可塑性樹脂としては特に制限はないが、目的によっては透湿性、耐熱性、ヒートシール性、透明性等の点を配慮することにより優れた包材を得ることができる。

【0038】まず、一般的に内層の透湿度が低いほど得られる多層構造体の酸素ガスバリア性を高度なものとする事ができる。これは、内層の透湿度が低いほど中間層の相対湿度が低くなるためと信じられる。前述した透湿度で $20\text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 以下、さらに好ましくは $10\text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 以下とすることが好ましく、例えばポリプロピレン $60\mu$ (透湿度 $6\text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ )を用いることにより好適な結果が得られる。ポリプロピレンは耐熱性、ヒートシール性、透明性の点から満足できる結果を得ることができる。多くの目的に対してはポリプロピレンが内層用の樹脂として好適であるが、他の熱可塑性樹脂も使用可能である。例としては、ポリプロピレン以外のポリオレフィン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、ポリ塩化ビニリデン系樹脂、ポリアセタール系樹脂、ポリカーボネート系樹脂などが挙げられ、これらの樹脂が単独あるいは積層して使用される。

【0039】内層(C)に使用されるフィルムとしては、ナイロンフィルム(CNあるいはON)、無延伸ポリプロピレンフィルム(CPP)、二軸延伸ポリプロピレンフィルム(OPP)、ポリエチレンフィルム、ポリ塩化ビニリデンフィルム等が好適であるが、レトルト性、ヒートシール性を重視した場合、最内層は無延伸ポリプロピレンフィルムの使用が望ましい。

【0040】内層(C)の透湿度を低くするには樹脂を選択するか、または内層、外層の厚さなどを調整することにより達成される。また、本発明の積層構造体の一部の層を共押出法によって作成する場合には中間層と内層の主要樹脂は接着性樹脂をはさんで積層する通常の技術が採用される。接着性樹脂としてはポリプロピレン、ポリエチレン、あるいはエチレンとこれと共重合しうるモノマー(酢酸ビニル、アクリル酸エステルなど)との共重合体等のポリオレフィン類を無水マレイン酸などを付加して変性した樹脂等が使用される。外層あるいは内層に使用する樹脂には前述したような酸化防止剤、着色剤、充填剤等の添加物を添加しても良い。

【0041】本発明の多層構造体は次のような各種の積層方法によって製造可能である。共押出法、ドライラミネート法、サンドラミネート法、押出ラミネート法、共押出法において、外層にPAを用いる場合は中間層との間に接着性樹脂を必要としない場合があり、工程上有利である。接着性樹脂層を設ける場合には外層と接着性樹脂層を合わせた透湿度ができるだけ高くなるように、と

10

りわけ $40\text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 以上となるように配慮することが好ましい。ドライラミネートは外層、中間層、および内層の3種あるいはそれ以上のフィルムを貼り合わせる方法が一般的である。従って、無機膜は必要に応じて、貼り合わせ前に、希望の位置に蒸着法により積層することになる。

【0042】本発明の多層構造体および多層包装体の層構成としては、他に、次のものが使用できる。(A)/(B)/(A)/(C)、(A)/(B)/(A)/(B)/(C)。これらの各層間には必要に応じ接着層を設けることは自由であるし、また各層間にその他の層、例えば樹脂層を設けることも自由である。

【0043】前述した通り、本発明の酸を含む組成物を使用した場合、耐熱水温度が向上している。メカニズムは明確になっていないが、前述したように酸成分は成形中にナイロンを分解する作用があることは明白であるが、分解により、ナイロンが低分子化し、分子数が増加する結果、EVOH中にナイロンがより微分散するためと考えられる。このことは電子顕微鏡観察により確かめられるはずであるが、残念ながら酸添加していないものでさえ、分散が細かく、その分散形態ははっきり捕らえられないため、酸添加の有無での明確な差は確認されていない。

【0044】

【実施例】以下実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0045】実施例1

EVOHとして、エチレン含有量28モル%、ケン化度99.8%、メルトインデックス(190℃、2160g)が1.2g/10分の樹脂ペレット80重量%とPAとして、PA-6/12共重合体(カプロラクタムの単位とラウリルラクタムの単位の重量比が80/20%で、融点が196℃、相対粘度が2.5)20重量%をドライブレンド後、前記樹脂の合計量に対して、ステアリン酸マグネシウムを金属換算で $\text{Mg}=120\text{ ppm}$ 、ステアリン酸亜鉛を金属換算で $\text{Zn}=120\text{ ppm}$ 添加し、径40mmの一軸押出機(ダイ温度230℃)で熔融押出し、ブレンドペレットを乾燥した後、樹脂(1)を得た。この樹脂(1)を径20mmのフルフライト型スクリーと350mm巾のコートハンガーダイ(温度230℃)を有する押出機を用いて、厚み25μmの組成物の透明な無延伸フィルムの製膜を実施し、12時間運転を実施した。12時間運転後、次にこの製膜機をポリエチレン1.5gで運転し、置換したのち、装置を分解し、装置内面を観察したところ、付着物がスクリーにはほとんど見られず、ダイス内面には、約90gの付着物が見られた。同様に6時間運転も実施し、スクリーには、付着物がほとんど見られず、ダイス内面には、約40gの付着物が見られた。

【0046】実施例2~4

(7)

特開平7-97491

11

含有する周期律表第II族の金属塩の含有量、種類を表1に示すとおり変更を行い、それ以外は実施例1と同様に行った。いずれの場合も良好な結果が得られた。

**【0047】実施例5**

製膜温度を230℃から210℃に代えた以外は実施例1と同様に製膜を実施し、実施例1よりも多少良好な結果が得られた。

**【0048】実施例6**

PA-6/12を末端のカルボキシル基をアミノ基で封鎖したPA-6/12 (アミノ基: 4.34mol/g) に代えた以外は実施例1と同様に製膜を実施し、実施例1よりも多少良好な結果が得られた。

**【0049】比較例1**

実施例1において、周期律表第II族の金属塩を添加せず、それ以外は実施例1と同様に行ったところ、運転開始1時間までは、膜面にゲルはほとんど見られないが、運転開始1時間後に急激にゲルが増加し、それ以降運転終了まで膜面不良であった。ダイス内面への付着劣化樹脂の付着量は、約90gであり、12時間の運転は不可能であった。

**【0050】比較例2、3**

金属塩として一種の周期律表第II族の金属塩を使用した以外は、実施例1と同様に製膜を実施したが、膜面にゲルが多く、ダイス内面への付着劣化樹脂の付着量も多かった。

**【0051】比較例4、5**

金属塩として、一種の周期律表第II族の金属塩を使用した以外は実施例1と同様に製膜を実施したが、ダイス内面への付着劣化樹脂の付着量は減少し、改善されたが微小ブツが多発し、膜面が不良であった。

**【0052】比較例9**

金属塩として、ハイドロタルサイト系化合物を使用した以外は実施例1と同様に製膜を実施したが、ダイス内面への付着劣化樹脂は減少したが、微小ブツが発生した。

**【0053】実施例7、比較例6**

実施例1においてEVOHのエチレン含量が44モル%、ケン化度が99.8%、メルトインデックス(190℃、2160g)が5.5g/10分の樹脂ペレットを用い、以下同様に6時間の製膜をしたところ、ゲルは4時間後から増加し、ダイス内面への付着量は、24g

12

であった(実施例7)。比較例1と同様に金属塩添加のない場合、ゲルは1時間後から増加し、ダイス内面への付着量は85gであった(比較例6)。

**【0054】実施例8、比較例7**

実施例1において、PAをPA-12とし、他は実施例1と同様に6時間の製膜をしたところ、ゲルは5時間後から増加し、ダイス内面への付着量は12gであった(実施例8)。比較例1と同様に金属塩添加のない場合、ゲルは1時間後から増加し、ダイス内面への付着量は100gであった(比較例7)。

**【0055】実施例9、比較例8**

実施例1において、ブレンド率をEVOH50重量%、PA樹脂50重量%とするブレンドペレットを製作し、以下同様にして6時間の製膜をしたところ、ゲルは3時間後から増加し、ダイス内面への付着量は38gであった(実施例9)。比較例1と同様に金属塩添加のない場合、ゲルは1時間後から増加し、ダイス内面への付着量は120gであった(比較例8)。実施例7、8、9とも周期律表第II族の金属塩を2種以上使用することにより、大幅に長時間運転性が改善された。

**【0056】実施例10、比較例10**

実施例1で作成した原反フィルム150μを、東洋精機製二軸延伸試験装置No586で、縦3.3倍×横3.3倍に延伸し(延伸後15μ)、160℃で1分熱処理したフィルムを試作した。これをドライラミネートし、多層フィルムとし、その構成は外層から二軸延伸ナイロン(ON)15μ/上記延伸フィルム15μ/無延伸PPフィルム(CPP)60μである。銘柄はONはユニチカ(株)製エンブレムRT、CPPは東セロ化学(株)製RXC-7、接着剤は武田薬品工業製タケラックA385/タケネートA-50系である。これをパウチとし、内容物としては水を入れ、130℃×30分のレトルトを実施したところ、デラミはなく、外観も良好であった(実施例10)。比較例1の周期律表第II族の金属塩を含まない原料を用い、同様にレトルトしたところ、10個中4個にデラミが発生し、外観が不良であった(比較例10)。

**【0057】****【表1】**



(8)

特開平7-97491

13

14

	原 料		周 期 律 表 第 II 族 の 金 属 塩		
	E V O H (80 重量%)	P A (20 重量%)	金 属 塩 の 種 類	金属塩の添加量 (重量%)	金属に換算した添 加量 (重量%)
比較例 1	エチレン含量 28 mol%	PA-6/12	—	—	—
2	"	"	ステアリン酸 Mg	0.03%	0.001%
3	"	"	" Ca	0.05%	0.003%
4	"	"	" Mg	0.58%	0.024%
5	"	"	" Ca	0.40%	"
実施例 1	"	"	ステアリン酸Mg/ステアリン酸Zn	0.29%/0.12%	0.012%/0.012%
2	"	"	酢酸Mg/酢酸Zn	"	"
3	"	"	ステアリン酸Mg/ステアリン酸Zn	0.29%/0.06%	0.012%/0.006%
4	"	"	ステアリン酸Mg/ステアリン酸Ca	0.09%/0.15%	0.006%/0.006%
5	"	"	ステアリン酸Mg/ステアリン酸Zn	0.29%/0.12%	0.012%/0.012%
6	"	PA-6/12 (末端封鎖)	"	"	"
比較例 9	"	PA-6/12	DHT-4A	0.10%	0.024%

[0058]

\* \* [表2]

	粘 性 変 化 (a/b)…*)			製 膜 結 果		
	MI (0~60)	MI (60~360)	MI (360~600)	膜面にゲルが増 加し始める時間 (時間)	6時間運転後の ダイス内面の付 着樹脂重量(g)	12時間運転後の ダイス内面の付 着樹脂重量(g)
比較例 1	80/0	60/60	2.5/360	1	90	運転不可能
2	78/0	58/60	5.2/360	2	80	150
3	82/0	60/60	4.8/360	2	"	150
4	83/0	1590/290	1480/360	1.5	40	85
5	81/0	1570/280	1460/360	1.5	41	89
9	83/0	1280/290	1230/360	1.5	45	90
実施例 1	78/0	1500/300	1380/360	6	40	88
2	80/0	1430/320	1350/360	"	42	90
3	82/0	1380/340	1330/360	"	"	92
4	79/0	1400/330	1340/360	5.5	44	98
5	81/0	1300/350	1270/360	7.5	35	75
6	80/0	1580/300	1470/360	7.5	35	75

(\*) a/b… a: EVOH-PA系ブレンド樹脂を220℃(窒素中)で任意の時間

加熱後のMI(230℃-10.9K<sub>g</sub>)の最高値(8/10分)

b: MIの値が最高になった時の加熱時間(分)

[0059]

などの発生が少なく、外観の優れたフィルムまたは多層  
構造体などを得ることができる。

【発明の効果】本発明によれば、長時間運転後も、ゲル